

10/538641

JC09 R PCT/PTO 10 JUN 2005

BEST AVAILABLE COPY

DOCKET NO.: 272909US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Elena BENCINI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/14519

INTERNATIONAL FILING DATE: December 15, 2003

FOR: CATALYTIC COMPOSITION AND PROCESS FOR THE TRANSALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Italy**APPLICATION NO.**
MI2002A 002712**DAY/MONTH/YEAR**
20 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/14519. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

25 FEB 2004

MODULARIO
LOA - 101



10 / 538641
BCTEP 05 / 14315

Mod. G.E. - 1-47

REC'D 08 APR 2004

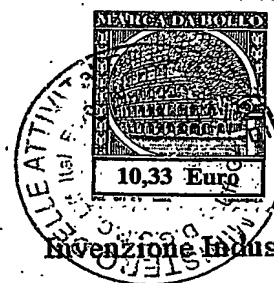
10 JUN 2005

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N.

MI2002 A 002712

*Si dichiara che l'unica copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

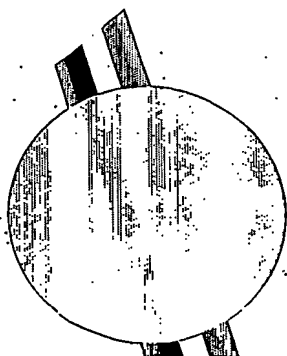
20 FEB. 2004

Roma, l)

IL DIRIGENTE

Elena Marinelli

Sig.ra E. MARINELLI



AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO 1

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **POLIMERI EUROPA S.p.A.**
Residenza **BRINDISI - Via E. Fermi, 4** codice **01768800**
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **BORDONARO Salvatore e ALTRI** cod. fiscale **07562850151**
denominazione studio di appartenenza **ENTECNOLOGIE SPA - BREVETTI E LICENZE**
via **F. MARITANO** n. **26** città **SAN DONATO MIL. SE** cap **20097** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario **VEDI SOPRA**

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) **G07C** gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

"COMPOSIZIONE CATALITICA E PROCESSO PER LA TRANSALCHILAZIONE DI IDROCARBURI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____/_____/_____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **BENCINI Elena** 3) _____
2) **GIROTTI Gianni** 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) **NESSUNA** _____/_____/_____
2) _____/_____/_____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **12** **PROV** n. pag. **128** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) **12** **PROV** n. tav. **106** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) **11** **RIS** ~~documenti di riferimento~~ riferimento procura generale
Doc. 4) **11** **RIS** designazione inventore
Doc. 5) **10** **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) **10** **RIS** autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) **10** nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

_____/_____/_____
_____/_____/_____
_____/_____/_____
_____/_____/_____
confronta singole priorità
_____/_____/_____
_____/_____/_____

8) attestati di versamento, totale Euro

291,80.- (DUECENTONOVANTUNO/80.-)

obbligatorio

COMPILATO IL **19/12/2002**FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **IL MANDATARIO**CONTINUA SI/NO **NO****Ing. Salvatore BORDONARO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO MILANO**codice **015**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002712

Reg. A.

L'anno **DUEMILADUE**, il giorno **VENTI**del mese di **DICEMBRE**

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di:

100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Umbro
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI2002A 002 23

REG. A

DATA DI DEPOSITO

2/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

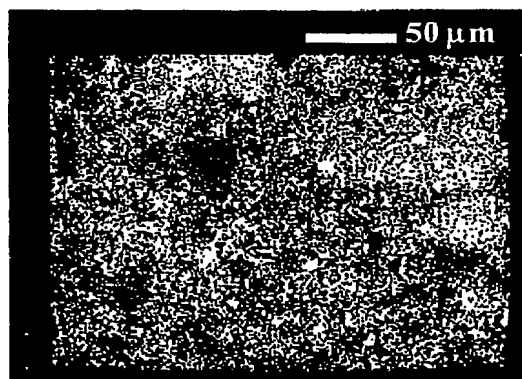
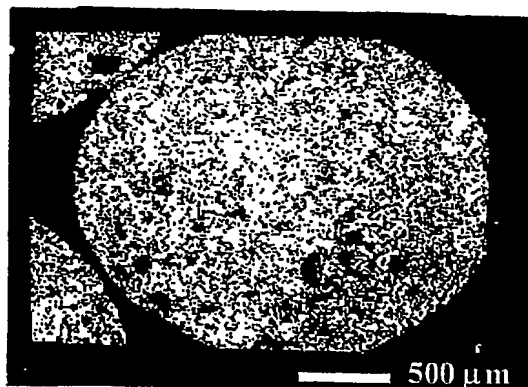
"COMPOSIZIONE CATALITICA E PROCESSO PER LA TRANSALCHILAZIONE DI IDROCARBURI AROMATICI"

L. RIASSUNTO

Viene descritta una composizione catalitica per la transalchilazione di idrocarburi aromatici comprendente una zeolite e un legante inorganico, caratterizzata da una porosità extrazeolitica, cioè la porosità ottenuta sommando le frazioni di mesoporosità e macroporosità presenti nella composizione catalitica stessa, maggiore o uguale a 0,7 cc/g e tale da essere composta per una frazione di almeno il 30 % da pori con diametro superiore a 100 nanometri. Queste composizioni catalitiche presentano un carico di rottura non inferiore a 1,7 kg/mm e una densità apparente non superiore a 0,5 g/cc. Viene anche descritto un processo per la transalchilazione di idrocarburi aromatici polialchilati che utilizza queste composizioni catalitiche.

M. DISEGNO

FIGURA 4



11

"COMPOSIZIONE CATALITICA E PROCESSO PER LA TRANSALCHILAZIONE DI IDROCARBURI AROMATICI"

Polimeri Europa S.p.A. - Via E. Fermi, 4 - Brindisi

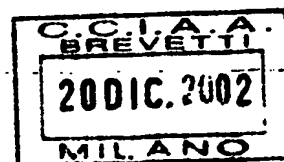
MI 2002A 002712

Descrizione

La presente invenzione riguarda composizioni catalitiche comprendenti una zeolite e un legante inorganico, caratterizzate da particolari caratteristiche meccaniche e di porosità, adatte per l'impiego come catalizzatori in reattori industriali del tipo a letto fisso.

Ai fini dell'impiego in reattori industriali a letto fisso di catalizzatore occorre che i materiali zeolitici siano contenuti in catalizzatori costituiti dalla zeolite stessa e da un legante inorganico, opportunamente preparati. Tale preparazione conferisce infatti al catalizzatore, rispetto alle materie prime di partenza, nuove caratteristiche meccaniche necessarie ad evitare la rottura e conseguente produzione di polveri fini durante le operazioni di carico, esercizio e scarico del reattore industriale.

I catalizzatori risultanti dovrebbero però possedere anche caratteristiche di porosità extrazeolitica tali da limitare il più possibile le resistenze al trasferimento di massa di reagenti e prodotti dall'esterno all'interno del catalizzatore e viceversa. Le caratteristiche di porosità extrazeolitica e specificatamente il suo valore assoluto e la distribuzione percentuale di detta porosità in funzione della dimensione dei pori costituiscono infatti un aspetto fondamentale per le prestazioni del catalizzatore. Oltre al ruolo di questi aspetti sulle prestazioni del catalizzatore deve essere anche considerato l'effetto delle dimensioni delle particelle di catalizzatore: la resistenza alla diffusione di reagenti e prodotti all'interno della struttura porosa del catalizzatore risulta infatti tanto maggiore all'aumentare delle dimensioni stesse della particella di catalizzatore.



13

Dal punto di vista delle prestazioni catalitiche è preferibile, nel caso ad esempio dei catalizzatori in forma di pellet, una dimensione ridotta quanto più possibile che comporta però, per evidenti ragioni, una diminuzione delle caratteristiche meccaniche del catalizzatore stesso ed in particolare del suo carico di rottura. Inoltre le caratteristiche meccaniche del catalizzatore sono ulteriormente ridotte all'aumentare della porosità extrazeolitica.

Si può pertanto affermare che fino ad ora il miglioramento delle proprietà diffusionali di un catalizzatore era normalmente ottenuto a scapito delle caratteristiche meccaniche considerando che le prime sono positivamente influenzate da un aumento della porosità extrazeolitica e da una diminuzione del diametro della particella di catalizzatore mentre le seconde ne sono invece negativamente influenzate.

In US 5,118,896 è ad esempio descritta la preparazione di un catalizzatore, a partire da una zeolite e da un legante inorganico in forma di polveri, caratterizzato da una porosità extrazeolitica la cui frazione con dimensioni superiori a 450 \AA di raggio dei pori è pari a 0,25-0,50 cc/g e con un diametro della particella catalitica \leq a $1/32$ inch (pari a ca. 0,8 mm).

In US 4,169,111 viene descritto un processo per la produzione di etilbenzene caratterizzato dal fatto che parte dei dietilbenzeni prodotti nella sezione di alchilazione vengono riciclati alla sezione di alchilazione stessa mentre la restante parte dei dietilbenzeni e trietilbenzeni viene invece inviata alla sezione di transalchilazione e dove in entrambe le sezioni di alchilazione e transalchilazione viene utilizzato un catalizzatore a base di zeolite, preferibilmente zeolite Y, e di un legante inorganico. Il catalizzatore utilizzato in entrambe le sezioni è preparato in forma di estrusi, al fine di conseguire le necessarie caratteristiche meccaniche, in modo tale da avere un rapporto tra la superficie esterna ed il volume della particella di catalizzatore preferibilmente compreso nel range di $85-160 \text{ inch}^{-1}$ e presenta pori di raggio compreso tra 150 e 500 \AA , senza che però a questi ultimi sia attribuito alcun ruolo e senza che allo stesso modo sia attribuito alcun ruolo al volume totale dei pori o alla frazione

13

di volume dei pori con raggio tra 150 e 500 Å, che non sono neppure descritti. Per quanto riguarda gli elevati rapporti tra la superficie esterna ed il volume di catalizzatori formati, ottenuti anche ricorrendo a particolari geometrie come cilindretti bilobati, trilobati o altre forme arcuate, è noto che essi determinano migliori proprietà nella diffusione di reagenti e prodotti all'interno della massa del letto catalitico, e non all'interno della particella di catalizzatore, con un conseguente modesto miglioramento delle prestazioni complessive dei reattori in cui tali catalizzatori sono impiegati.

In U.S. 5,182,242 è descritta la preparazione di un catalizzatore costituito da una zeolite e da un legante inorganico caratterizzato da una bassa acidità. Nella preparazione è utilizzato inoltre come additivo un metallopolimero che, per effetto della calcinazione, viene eliminato lasciando come residuo la parte costituente inorganica sotto forma di ossido. Vengono indicati come leganti inorganici componenti il catalizzatore tutti gli ossidi del gruppo IVA e IVB nonché miscele di ossidi come silice/allumina, silice/magnesia, silice/zirconia e silice/titania.

In EP 847802 è descritta la preparazione di un catalizzatore a base di zeolite beta ed un legante inorganico caratterizzato da una particolare porosità extrazeolitica, cioè la porosità ottenuta sommando la frazione mesoporosa e quella macroporosa. Il catalizzatore descritto presentava infatti una frazione pari ad almeno il 25 % di detta porosità extrazeolitica composta da pori aventi un raggio superiore a 100 Å e un volume dei pori, riferito sempre alla sola porosità extrazeolitica, non inferiore a 0,8 cc/g. Il carico di rottura della particella di catalizzatore riportato nell'esempio 4 di EP 847802 (catalizzatore A1) risulta pari a 1,3 kg/mm.

E' stato ora trovato dalla Richiedente un catalizzatore zeolitico che presenta particolari caratteristiche di porosità, tali da garantire prestazioni catalitiche particolarmente elevate in

termini di durata e quindi di produttività, e contemporaneamente presenta ottime caratteristiche meccaniche, quali la "crushing strength" e la resistenza all'abrasione.

E' quindi oggetto della presente invenzione una composizione catalitica comprendente una zeolite avente una struttura cristallina con aperture costituite da 12 tetraedri, cioè appartenente alla classe delle zeoliti a pori larghi (large pore zeolites), e, come legante inorganico, γ -allumina, detta composizione essendo caratterizzata da un volume dei pori, ottenuto sommando le frazioni di mesoporosità e macroporosità presenti nella composizione catalitica stessa, maggiore o uguale a 0.7 cc/g, dove almeno il 30 % di detto volume consiste di pori con diametro superiore a 100 nanometri.

La somma delle frazioni di mesoporosità e macroporosità presenti nella composizione catalitica viene qui di seguito indicata come porosità extrazeolitica, mentre la frazione di microporosità presente nella composizione catalitica, che è dovuta al solo contributo della zeolite, viene indicata come porosità zeolitica.

I termini microporosità, mesoporosità o porosità transizionale e macroporosità sono qui utilizzati in accordo con la classificazione di Dubinin riportata in Introduction to Powder Surface Area, Wiley-Interscience publication, autori Lowell and Seymour, capitolo 10, pag.80 (1979) e corrispondono ai seguenti intervalli di porosità:

- macroporosità : porosità riferita a pori con raggio $> 1000 \text{ \AA}$ (diametro 200 nanometri)
- mesoporosità : porosità riferita a pori con raggio compreso tra 1000 \AA (diametro 200 nanometri) e 15 \AA (diametro 3 nanometri)
- microporosità : porosità riferita a pori con raggio $< 15 \text{ \AA}$ (diametro 3 nanometri).

La zeolite contenuta nella composizione catalitica della presente invenzione è scelta nella classe delle zeoliti a pori larghi (large pores zeolites) e può essere ad esempio zeolite beta, zeolite Y o zeolite ZSM-12. La zeolite beta è descritta in US 3308069, la zeolite ZSM-12 è descritta in US3832449.



113

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione le zeoliti contenute nella composizione catalitica della presente invenzione sono in forma acida, ossia nella forma in cui la maggior parte dei siti cationici sono occupati da ioni idrogeno.

Sono un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione le composizioni catalitiche contenenti zeolite Y in forma acida. La zeolite Y è descritta in US 3130007. La preparazione della zeolite Y è descritta in "Verified Synthesis of Zeolitic materials" H. Robson Editor, Elsevier, second revised edition 2001 mentre i trattamenti postsintesi a cui la zeolite Y può essere sottoposta sono descritti in "Introduction to Zeolite Science and Practice" capitolo 5, H. van Bekkum et al. Editors, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58, Elsevier.

Nelle composizioni della presente invenzione vengono preferibilmente utilizzate zeoliti Y con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 10 e 20, più preferibilmente tra 11 e 17, cioè zeoliti Y ottenute in seguito a trattamenti postsintesi di dealluminazione. Il contenuto di metalli nella zeolite, espresso come ossidi, è minore o uguale a 1000 ppm in peso.

Le composizioni catalitiche della presente invenzione, e in particolare quelle contenenti zeolite Y, presentano un carico di rottura della particella di catalizzatore uguale o superiore a 1,7 kg/mm (carico di rottura/lunghezza della particella di catalizzatore).

Le composizioni della presente invenzione, e in particolare quelle contenenti la zeolite Y, possiedono una densità apparente particolarmente bassa e non superiore a 0,5 g/cc e un diametro della particella catalitica in forma di estruso non inferiore a 1,8 mm. Preferibilmente il diametro della particella catalitica è maggiore o uguale a 2,0 mm. Il catalizzatore della presente invenzione è preferibilmente in forma di pellet cilindrici regolari.

I catalizzatori della presente invenzione vengono preparati a partire dalla zeolite e da un composto inorganico precursore della γ -allumina. Sono un aspetto preferito della presente invenzione le composizioni catalitiche preparate a partire da zeolite Y e da un composto

inorganico precursore della γ -allumina. Come precursori possono essere utilizzate allumine nella forma di bohemite o pseudoboemite, con un contenuto di metalli, espressi come ossidi, inferiore o uguale a 1000 ppm.

Nella composizione catalitica il rapporto relativo in peso zeolite/legante è superiore a 1:1 e inferiore o uguale a 4:1.

Il procedimento di preparazione dei materiali in accordo con la presente invenzione comprende:

- a) preparare una miscela comprendente una zeolite in forma acida appartenente alla classe delle zeoliti a pori larghi, preferibilmente zeolite Y, e un precursore del legante scelto tra bohemite e pseudo-bohemite mediante miscelazione meccanica dei componenti, utilizzando un mescolatore ad alta velocità, ad una velocità di rotazione compresa tra 900 e 1100 giri/min, per un tempo non inferiore a 50 minuti;
- b) aggiungere lentamente a tale miscela, costantemente sottoposta a mescolamento, una soluzione a concentrazione non superiore a 0,5 % in peso di un acido e acqua demineralizzata, in quantità tale da avere un rapporto finale tra il peso dell'acido e il peso totale della miscela preparata allo stadio a) compreso tra 0,25 e 0,50 %;
- c) sottoporre la miscela ottenuta al precedente stadio b) ad un procedimento di formatura per estrusione.
- d) sottoporre ad essiccamento in stufa ventilata e a temperatura non superiore a 30 °C il prodotto ottenuto dallo stadio c) per un periodo di tempo non inferiore alle 48 ore.
- e) sottoporre il prodotto ottenuto dallo stadio d) ad un procedimento di calcinazione in aria partendo da temperatura ambiente fino a temperature non inferiori a 550 °C e non superiori a 600 °C, per un tempo complessivo di calcinazione non inferiore alle 30 ore.

Nella miscela preparata allo stadio a) la zeolite, preferibilmente zeolite Y, viene mescolata con il precursore del legante in quantità tale da ottenere, sulla base della perdita di peso dei

11

singoli componenti a 550 ° C misurata in precedenza, una quantità relativa zeolite/legante in peso nel catalizzatore finale superiore a 1:1 e inferiore o uguale a 4:1.

Nello stadio b) il mescolamento a cui viene sottoposta la miscela durante l'aggiunta dell'acido è condotto ad una velocità sensibilmente inferiore a quella a cui viene realizzato lo stadio (a), ad esempio compresa tra 200 e 600 giri/min. L'acido utilizzato nello stadio b) può ad esempio essere scelto tra acido acetico, acido nitrico e acido ossalico, preferibilmente viene utilizzato acido acetico.

Al termine dell'aggiunta di acido si può sottoporre la miscela risultante ad un ulteriore mescolamento, mantenendo costante la velocità.

L'estrusione al punto c) è realizzata secondo le tecniche note. E' possibile utilizzare macchine per l'estrusione del tipo a rulli rotanti (gear press extruder), del tipo a singola vite (single screw extruder) o del tipo a doppia vite (double turning screws extruder). Preferibilmente viene utilizzata una macchina del tipo a rulli rotanti (gear press extruder).

Le particolari proprietà relative alla porosità extrazeolitica ed alle caratteristiche meccaniche della composizione catalitica oggetto della presente invenzione sono dovute alla particolare procedura di preparazione del catalizzatore.

Le composizioni catalitiche della presente invenzione sono ben utilizzabili nei processi per la transalchilazione di idrocarburi aromatici con idrocarburi aromatici polialchilati, specialmente di benzene con dietilbenzene ed eventualmente trietilbenzene, a dare etilbenzene. Preferibilmente si utilizzano le composizioni contenenti zeolite Y.

La reazione di transalchilazione di idrocarburi aromatici polialchilati è di primario interesse industriale e viene in particolare correntemente utilizzata per il recupero dei polietilbenzeni negli impianti industriali per la produzione di etilbenzene. Lo schema generale o "general design" di un impianto industriale per la produzione di etilbenzene prevede una sezione di reazione principale di alchilazione nella quale vengono posti a reagire etilene e benzene a

17

dare etilbenzene in presenza di un catalizzatore di tipo acido, preferibilmente di un catalizzatore contenente una zeolite. In questa reazione, nonostante l'elevata selettività ormai raggiunta dalla nuova generazione di catalizzatori zeolitici utilizzati allo scopo, si formano però quantità non trascurabili di sottoprodotti, specialmente polietilbenzeni, dovuti alle reazioni successive di polialchilazione del benzene da parte dell'etilene. Negli impianti industriali di produzione dell'etilbenzene basati sull'utilizzo di catalizzatori di tipo zeolitico è pertanto presente, accanto alla sezione principale di reazione, una sezione di reazione secondaria di transalchilazione nella quale viene realizzato il recupero dei polietilbenzeni, principalmente dietilbenzeni e trietilbenzeni (sottoprodotti recuperabili), mediante reazione con benzene a dare etilbenzene.



Nelle due sezioni di reazione, alchilazione e transalchilazione, si formano inoltre, accanto ai sottoprodotti recuperabili, un'altra serie di sottoprodotti, in quantità complessivamente inferiore rispetto ai sottoprodotti recuperabili, che costituiscono la somma delle impurezze e sottoprodotti non recuperabili.

Le principali impurezze e sottoprodotti non recuperabili formate sia nella reazione di alchilazione che in quella di transalchilazione sono costituite principalmente da prodotti a basso peso molecolare quali oligomeri dell'etilene e xileni (questi ultimi formati principalmente nella sezione di alchilazione), dalla classe dei difeniletani (1,1 difeniletano, etil-1,1 difeniletano, dietil-1,1 difeniletano, 1,2 difeniletano, etil-1,2 difeniletano, dietil-1,2 difeniletano) e dalla classe dei polietilbenzeni superiori (tetraetilbenzeni, pentaetilbenzeni e esaetilbenzeni).

La classe delle impurezze a basso peso molecolare, come detto, non è recuperabile. Le impurezze appartenenti alla classe dei difeniletani non sono recuperabili mediante reazione di transalchilazione con benzene mentre le restanti impurezze appartenenti alla classe dei polietilbenzeni superiori, pur potendo essere recuperabili in linea di principio mediante

MB

reazione di transalchilazione con benzene a dare etilbenzene, risultano nella pratica irrecuperabili, a causa della estrema difficoltà della loro separazione mediante distillazione dalle impurezze appartenenti alla classe dei difeniletani.

In un impianto industriale per la produzione di etilbenzene la somma di tutte le impurezze e sottoprodotti non recuperabili rappresenta quindi una misura diretta dell'aumento di consumo dei reagenti benzene ed etilene rispetto alla loro quantità stechiometricamente necessaria per la sola produzione di etilbenzene.

La somma di tutte le impurezze non recuperabili, ad eccezione delle impurezze a basso peso molecolare precedentemente indicate, è normalmente indicata con il termine "Flux oil". La quantità complessiva di "Flux oil" prodotta nei moderni impianti di produzione dell'etilbenzene basati sull'utilizzo della nuova generazione di catalizzatori zeolitici è variabile in dipendenza delle condizioni di reazione e della tipologia di catalizzatore zeolitico adottati nelle due sezioni di reazione.

E' comunque noto che indipendentemente dalla tipologia di catalizzatore zeolitico utilizzato nelle due sezioni di reazione e nonostante che la quantità maggiore di etilbenzene sia prodotta nella sezione di alchilazione e soltanto una quota minoritaria sia prodotta nella sezione di transalchilazione, la maggior parte dei sottoprodotti non recuperabili proviene dalla sezione di transalchilazione (Alkylation Of Aromatics With Ethylene And Propylene : Recent Developments In Commercial Processes. Applied Catalysis A : General 221 (2001) 283 - 294) Le ragioni di ciò risiedono principalmente nella diversa selettività a impurezze e sottoprodotti non recuperabili che caratterizza i due stadi di reazione, generalmente minore nello stadio di alchilazione e generalmente maggiore nello stadio di transalchilazione.

La reazione di transalchilazione dei polietilbenzeni (dietilbenzeni e trietilbenzeni) è infatti una reazione sfavorita, rispetto alla reazione di alchilazione, sia da un punto di vista cinetico che da un punto di vista termodinamico e richiede perciò temperature di esercizio più elevate

117

a cui corrispondono però selettività inferiori. La conversione dei polietilbenzeni per passaggio nella sezione di transalchilazione è infatti limitata dall'equilibrio termodinamico determinando una consistente quota di riciclo di questi ultimi con conseguente aumento dell'incidenza delle reazioni secondarie di formazione delle impurezze e sottoprodotti non recuperabili in questa sezione.

Un altro aspetto che rende lo stadio di transalchilazione particolarmente critico ai fini della resa e redditività complessiva di un impianto industriale per la produzione di etilbenzene è rappresentato dalla velocità di disattivazione del catalizzatore che risulta normalmente più elevata per lo stadio di transalchilazione che per lo stadio di alchilazione.

Ciò è dovuto ancora alla maggiore temperatura di esercizio, che favorisce le reazioni di progressiva condensazione degli anelli aromatici responsabili della formazione di coke, nonché alla maggiore quantità di composti pesanti già presenti nella alimentazione allo stadio di transalchilazione, che concorrono anch'essi ad una più rapida formazione di impurezze considerate precursori del coke. Alcune delle problematiche sopra evidenziate sono state ad esempio risolte, come riportato in US 5,177,285, mediante un processo per la produzione di etilbenzene caratterizzato dal fatto che la concentrazione di acqua in ingresso alla sezione di alchilazione risulta sensibilmente superiore alla concentrazione di acqua in ingresso alla sezione di transalchilazione e dove in entrambe le sezioni di alchilazione e transalchilazione viene utilizzato un catalizzatore zeolitico, preferibilmente un catalizzatore a base di zeolite Y genericamente legato con allumina. E' noto infatti che l'attività catalitica delle zeoliti è in genere depressa a causa della presenza di acqua e risulta pertanto conveniente avere un catalizzatore meno attivo nella sezione di alchilazione, dove la reazione principale è cineticamente e termodinamicamente favorita, al fine di ridurre la formazione di sottoprodotti e impurezze, ed un catalizzatore più attivo nella sezione di transalchilazione, dove la reazione principale è cineticamente e termodinamicamente sfavorita, al fine di avere le più alte

113

conversioni possibili di dietilbenzeni e trietilbenzeni e ridurre quindi la loro quantità non convertita da sottoporre a ricircolazione al reattore di transalchilazione stesso. Lo sfruttamento di un catalizzatore reso più attivo, mediante l'adozione di condizioni di reazione particolari atte ad aumentarne l'attività, consente l'esercizio del reattore di transalchilazione a temperature relativamente inferiori. Naturalmente la riduzione della concentrazione di acqua è ottenuta a spese di maggiori costi energetici per ridurre detta acqua a concentrazioni inferiori a 100 ppm nella corrente in ingresso alla sezione di transalchilazione.

Un processo per la produzione di etilbenzene in cui il catalizzatore utilizzato nella sezione di transalchilazione è costituito da una zeolite con pori di maggiori dimensioni rispetto alla zeolite di cui è costituito il catalizzatore impiegato invece nella sezione di alchilazione è descritto in US 6,268,542. Preferibilmente il catalizzatore utilizzato nella sezione di alchilazione è costituito da una silicalite, appartenente alla classe delle zeoliti a pori piccoli (small pores), nella forma monoclinica, mentre il catalizzatore utilizzato nella sezione di transalchilazione è costituito da zeolite Y.

Anche in questo caso è evidente la specificità della reazione di transalchilazione dei polietilbenzeni rispetto alla reazione di alchilazione del benzene con etilene.

Le composizioni catalitiche della presente invenzione risolvono il problema di trovare un catalizzatore specifico per la sezione di transalchilazione, capace di elevate selettività ed in grado di lavorare a temperature di esercizio inferiori fornendo una elevata resa e redditività complessiva degli impianti di transalchilazione, in particolare quelli per la produzione industriale dell'etilbenzene.

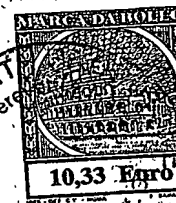
E' quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per la transalchilazione di idrocarburi aromatici con uno o più idrocarburi aromatici polialchilati catalizzato da una composizione catalitica comprendente una zeolite avente una struttura cristallina con aperture costituite da 12 tetraedri (zeoliti a pori larghi) e, come legante inorganico, γ -allumina, detta

composizione essendo caratterizzata da un volume dei pori, ottenuto sommando le frazioni di mesoporosità e macroporosità presenti nella composizione catalitica stessa, maggiore o uguale a 0.7 cc/g, dove almeno il 30 % di detto volume consiste di pori con diametro superiore a 100 nanometri.

Preferibilmente si utilizzano le composizioni catalitiche contenenti zeolite Y in forma acida. L'idrocarburo aromatico è preferibilmente benzene. L'idrocarburo aromatico polialchilato è preferibilmente scelto tra dietilbenzene, ed eventualmente trietilbenzene, diisopropilbenzene, ed eventualmente triisopropilbenzene. La transalchilazione di benzene con dietilbenzene ed eventualmente trietilbenzene, a dare etilbenzene è particolarmente preferita.

La reazione di transalchilazione deve essere condotta in condizioni tali da avvenire almeno parzialmente in fase liquida e preferibilmente in condizioni tali da avvenire sostanzialmente in fase liquida. E' preferibilmente condotta ad una temperatura compresa tra 150 e 300 °C, ad una pressione compresa tra 20 e 50 atm e ad una velocità spaziale (WHSV) compresa tra 0.5 e 10 ore⁻¹. Il rapporto molare tra idrocarburo aromatico e la somma degli idrocarburi aromatici polialchilati nella miscela di alimentazione alla reazione di transalchilazione può variare tra 1 e 40, preferibilmente tra 3 e 30. La composizione catalitica oggetto della presente invenzione è impiegata in tutte le tipologie di reattori nei quali il catalizzatore può essere disposto in letto fisso ed è in particolare utilizzata in reattori a camera dotati di uno o più letti fissi di catalizzatore.

Secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione l'attività di transalchilazione del catalizzatore oggetto della presente invenzione può essere ben utilizzata al fine di massimizzare l'ottenimento di prodotto monoalchilato nella reazione di aromatici con olefine leggere, e in particolare di benzene con etilene a dare etilbenzene. Secondo questo particolare aspetto della presente invenzione si separa il prodotto ottenuto nella reazione di alchilazione



di aromatici con olefine leggere in una frazione di idrocarburo aromatico, una frazione di idrocarburo aromatico monoalchilato, una frazione di idrocarburi aromatici polialchilati, preferibilmente comprendente prevalentemente aromatici dialchilati, e un'ultima frazione di idrocarburi aromatici pesanti.

La frazione di idrocarburi aromatici polialchilati, preferibilmente comprendente prevalentemente idrocarburi aromatici dialchilati, viene alimentata, unitamente ad un idrocarburo aromatico, ad un reattore dedicato, in presenza del catalizzatore che è oggetto della presente invenzione.

E' quindi un ulteriore aspetto della presente invenzione un processo per preparare idrocarburi aromatici monoalchilati che comprende:

- a) porre a contatto, in presenza di un catalizzatore acido, un idrocarburo aromatico e un'olefina C2-C4, in condizioni di alchilazione tali che la reazione abbia luogo almeno parzialmente in fase liquida,
- b) separare il prodotto ottenuto in una frazione contenente un idrocarburo aromatico, una frazione contenente un idrocarburo aromatico monoalchilato, una frazione contenente idrocarburi aromatici polialchilati, preferibilmente contenente prevalentemente idrocarburi aromatici dialchilati, ed una frazione di idrocarburi aromatici pesanti,
- c) porre a contatto la frazione che contiene idrocarburi aromatici polialchilati, preferibilmente contenente prevalentemente dialchilati, con un'idrocarburo aromatico, in presenza del catalizzatore che è oggetto della presente invenzione, in condizioni di transalchilazione tali da far avvenire la reazione in fase almeno parzialmente liquida.

Nello stadio a) di alchilazione viene preferibilmente utilizzato un catalizzatore acido solido contenente una zeolite della classe a pori larghi. Zeoliti preferibilmente utilizzate nella composizione catalitica utilizzata nello stadio di alchilazione sono la zeolite beta e la zeolite Y. Preferibilmente si utilizza la zeolite beta, come descritto in EP 432814. Ancor più

preferibilmente lo stadio di alchilazione viene condotto in accordo con EP 687500 o EP 847802 in cui si impiega una composizione catalitica contenente zeolite beta legata con un legante inorganico, caratterizzata da particolari caratteristiche di porosità e di volume dei pori.

L'olefina che è preferibilmente utilizzata nello stadio di alchilazione è scelta tra etilene e propilene, e ancor più preferibilmente è etilene. L'idrocarburo aromatico utilizzato nello stadio di alchilazione è preferibilmente benzene. E' un aspetto particolarmente preferito che nello stadio (a) di alchilazione siano posti a contatto benzene e etilene in presenza di zeolite beta.

Quando il prodotto di alchilazione è ottenuto dalla reazione di alchilazione del benzene con etilene, nello stadio (b) la prima frazione conterrà benzene, la seconda conterrà etilbenzene, la terza preferibilmente sarà prevalentemente formata da dietilbenzene e l'ultima frazione è formata da una miscela di idrocarburi pesanti avente un punto di ebollizione maggiore o uguale a 260°C.

La terza frazione, prevalentemente formata da dietilbenzene, viene posta a contatto, nello stadio (c) con benzene, in presenza del catalizzatore della presente invenzione, preferibilmente contenente zeolite Y, in condizioni di transalchilazione, in fase almeno parzialmente liquida.

La frazione di polialchilati, in particolare dietilbenzeni, alimentata allo stadio (c) può contenere anche i sottoprodotti non recuperabili, precedentemente descritti, chiamati "Flux oil", preferibilmente in quantità limitata e non superiore a 0,1 % in peso sul totale della miscela alimentata, formata dai polialchilati e dall'idrocarburo aromatico. La frazione di polialchilati, in particolare dietilbenzeni, alimentata allo stadio (c) può contenere anche quantità variabili di butilbenzeni, fino ad un massimo del 2 % in peso sul totale della miscela alimentata, formata dai polialchilati e dall'idrocarburo aromatico.

ESEMPIO 1

In un mescolatore ad alta velocità (turbomescolatore), dotato di vomeri del tipo indicato in figura 1 (della ditta MIX s.r.l. - Modena - Italia) , vengono caricati 260 g di zeolite Y CBV 712 in forma di polvere, prodotta e fornita dalla Zeolyst, e 278 g di p-bohemite Versal V-250 in forma di polvere, prodotta e fornita dalla ditta Laroche.

Le polveri vengono miscelate a secco per 60 minuti alla velocità pari a 1000 giri/minuto. Terminata la miscelazione delle polveri a secco vengono addizionati, attraverso un ugello nebulizzatore collegato con la camera del mescolatore, 310 cc di una soluzione acquosa allo 0,5 % peso/peso di acido acetico glaciale. La soluzione acetica viene addizionata a velocità approssimativamente costante in 36 minuti ca. durante i quali la velocità del mescolatore è pari a 400 giri/minuto. Terminata l'addizione della soluzione acetica si procede ad un ulteriore mescolamento della miscela presente all'interno del mescolatore, mantenendo costante la velocità impostata pari a 400 giri/minuto, per ulteriori 12 minuti.

Il prodotto così ottenuto viene scaricato e sottoposto ad un procedimento di estrusione con un estrusore a rulli rotanti (gear press extruder), di cui un particolare è mostrato in fig 2, tratta da Preparation of Solid Catalysts, pag.585, edited by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, WILEY-VCH Publishing. Al termine dell'estrusione il prodotto così ottenuto in forma di cilindretti regolari viene posto in stufa ventilata a 25 °C per 48 ore. Al termine dell'essiccamento il prodotto ottenuto viene quindi posto in muffola a calcinare, in atmosfera di aria, con la seguente rampa di temperatura :

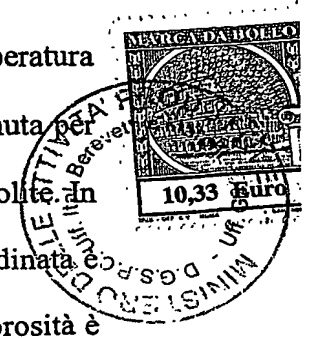
da temperatura ambiente a 120 °C in 360 minuti, isoterma a 120 °C per 120 minuti, da 120 °C a 350 °C in 360 minuti, isoterma a 350 ° per 240 minuti, da 350 °C a 550 °C in 240 minuti, isoterma a 550 °C per 480 minuti.

Il catalizzatore finito si presenta in forma di cilindretti regolari di lunghezza approssimativamente pari a $7 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ e con un diametro pari a $2,1 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$.

MP

Una volta terminata la calcinazione e atteso il raffreddamento del prodotto si procede alla misurazione delle caratteristiche di porosità extrazeolitica e meccaniche del catalizzatore.

In figura 3 sono mostrate le distribuzioni di porosità (PSD - Pore size distribution) ottenute mediante porosimetria a mercurio in alto, mediante porosimetria con azoto alla temperatura dell'azoto liquido al centro e la distribuzione totale della porosità extrazeolitica, ottenuta per unione delle due precedenti, in basso, dove non è riportata la porosità propria della zeolite. In particolare in ascissa è riportato il diametro dei pori in nanometri (diameter) e in ordinata è riportato il volume dei pori in cc/g (Vol.). La determinazione delle distribuzioni di porosità è stata effettuata utilizzando lo strumento "Carlo Erba Porosimeter 2000 ®" per le porosimetrie a mercurio e lo strumento "ASAP 2010 Micromeritics ®" per l'adsorbimento fisico di azoto alla temperatura dell'azoto liquido.



La porosità extrazeolitica totale risulta pari a 0,84 cc/g con una frazione di detta porosità extrazeolitica con diametro dei pori superiore a 100 nanometri pari al 34,5 % (0,29 cc/g / 0,84 cc/g * 100) . Il carico di rottura misurato secondo il metodo ASTM D6175 – 98 risulta pari a 2,1 kg/mm. La densità apparente risulta pari a 0,46 g/cc.

Il prodotto è costituito dal 49,99 % in peso di γ - allumina e dal 50,01 % in peso di zeolite Y sulla base della perdita in peso a 550 °C misurata sui componenti di partenza.

L'analisi XRD effettuata sul catalizzatore conferma la sola presenza delle fasi faujasite (zeolite Y) e γ -allumina.

In figura 4 è inoltre mostrata una serie di fotografie ottenuta mediante microscopia SEM e sonda EDS per la mappatura degli elementi Al e Si, assimilabili rispettivamente all'allumina legante ed alla zeolite costituenti il catalizzatore. Il Si è evidenziato con tonalità scura, mentre l' Al è evidenziato con tonalità chiara. Le indagini morfologiche sono state condotte mediante Microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando un microscopio elettronico a scansione Jeol JSM-5400LV equipaggiato con una microsonda EDAX JSM-5300 per l'analisi

113

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). I campioni sono stati inglobati in resina epossidica e successivamente lucidati fino ad ottenere sezioni trasversali dei cilindretti.

La fig.4 mostra la distribuzione delle fasi di allumina e zeolite nel catalizzatore preparato secondo il presente esempio 1, a diversi ingrandimenti. La prima foto in alto, ottenuta a ingrandimenti inferiori alla seconda, mostra una distribuzione delle fasi apparentemente omogenea. Nella seconda foto in basso, ottenuta a ingrandimenti superiori rispetto alla prima, si può invece osservare una distribuzione delle fasi piuttosto disomogenea e caratterizzata da particelle di allumina e zeolite con dimensioni variabili, talvolta differenti per almeno un ordine di grandezza dalle dimensioni medie delle particelle.

ESEMPIO 2

Viene effettuato un test catalitico nella reazione di transalchilazione del benzene con polietilbenzeni. Il reattore utilizzato per il test catalitico è del tipo Berty, costituito da una camera di reazione della capacità di 250 cc all'interno della quale si trova un cestello da 50 cc in cui viene caricato il catalizzatore preparato come descritto nell'esempio 1. Nella parte superiore della camera di reazione è posizionata la testa del reattore che supporta una girante posta in rotazione tramite un giunto magnetico. Il reattore è corredato di sistema di regolazione della temperatura e della pressione.

La miscela di alimentazione, prima dell'ingresso al reattore, viene fatta passare attraverso una colonna di allumina al fine di ridurre la quantità di acqua in essa contenuta al di sotto delle 50 ppm e quindi alimentata in continuo al reattore. Le condizioni a cui viene condotto il test sono le seguenti:

temperatura di reazione pari a 210°C, pressione di reazione pari a 50 bar, velocità spaziale espressa come WHSV pari a 4 ore⁻¹, rapporto molare [benzene]/[polietilbenzeni totali] pari a 20. Il rapporto molare tra benzene e polietilbenzeni totali corrisponde alle seguenti concentrazioni in peso sul totale della miscela alimentata : dietilbenzeni pari a 6,9 %, trietilbenzeni pari a 1,1 %, tetraetilbenzeni pari a 0,1 %.

HP

triethylbenzeni pari a 0,04 %, butilbenzeni pari a 1%. La concentrazione complessiva dei difeniletani è inferiore alle 20 ppm in peso.

L'effluente dal reattore viene raccolto in un serbatoio ed analizzato mediante gascromatografia utilizzando uno strumento HP 5890 Serie 2 dotato di colonna capillare con fase stazionaria Carbovax 20M e detector del tipo a ionizzazione di fiamma (FID).

Dopo l'avvio del reattore nelle condizioni sopradescritte sono stati effettuati due campionamenti dell'effluente di reazione e le relative analisi gascromatografiche.

In tabella 1 sono mostrati i risultati relativi ai due campionamenti.

A produttività pari a circa 24 g di etilbenzene per g di catalizzatore la conversione dei polietilbenzeni e la resa molare ad etilbenzene rispetto ai polietilbenzeni convertiti erano rispettivamente pari a 80,1% e 71,4%.

A produttività pari a 145 g di etilbenzene per g di catalizzatore la conversione dei polietilbenzeni e la resa molare ad etilbenzene rispetto ai polietilbenzeni convertiti erano rispettivamente pari a 78,9% e 69,1%.

La diminuzione della resa ad etilbenzene risultava pertanto pari al 2,3 % in valore assoluto e pari a 0,019 % in valore assoluto per unità di produttività (variazione di resa / variazione di produttività).

ESEMPIO 3 – COMPARATIVO

In un mescolatore del tipo "Z Blade" fabbricato dalla ditta Erweka vengono caricati 260 gr di zeolite Y CBV 712 in forma di polvere, prodotta e fornita dalla Zeolyst, e 278 gr di p-bohemite Versal V-250 in forma di polvere, prodotta e fornita dalla ditta Laroche.

Le polveri vengono miscelate a secco per 70 minuti alla velocità pari a 45 giri/minuto. Terminata la miscelazione delle polveri a secco vengono addizionati 310 cc di una soluzione acquosa allo 0,3 % peso/peso di acido acetico glaciale. La soluzione acetica viene addizionata a velocità approssimativamente costante in 50 minuti ca. durante i quali la velocità del

113

mescolatore è pari a 45 giri/minuto. Terminata l'addizione della soluzione acetica si procede ad un ulteriore mescolamento della miscela presente all'interno del mescolatore, mantenendo costante la velocità impostata pari a 45 giri/minuto, per ulteriori 30 minuti.

Il prodotto così ottenuto viene scaricato e sottoposto ad un procedimento di estrusione con un estrusore a rulli rotanti (gear press extruder) del tipo indicato in figura 2. Al termine dell'estrusione il prodotto così ottenuto in forma di cilindretti regolari viene posto in stufa ventilata a 25 °C per 24 ore.

Al termine dell'essiccamento il prodotto ottenuto viene quindi posto in muffola a calcinare, in atmosfera di aria, con la seguente rampa di temperatura :

da temperatura ambiente a 120 °C in 360 minuti, isoterma a 120 °C per 120 minuti, da 120 °C a 350 °C in 360 minuti, isoterma a 350 ° per 240 minuti, da 350 °C a 550 °C in 240 minuti, isoterma a 550 °C per 480 minuti

Il catalizzatore si presenta in forma di cilindretti regolari di lunghezza approssimativamente pari a $7 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ e con un diametro pari a $2,1 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$

Una volta terminata la calcinazione e atteso il raffreddamento del prodotto si procede alla misurazione delle caratteristiche di porosità extrazeolite e meccaniche del catalizzatore.

In figura 5 sono mostrate le distribuzioni di porosità (PSD - Pore size distribution) ottenute mediante porosimetria a mercurio in alto, mediante porosimetria con azoto alla temperatura dell'azoto liquido al centro e la distribuzione totale della porosità extrazeolitica, ottenuta per unione delle due precedenti, in basso, dove non è riportata la porosità propria della zeolite. In particolare in ascissa è riportato il diametro dei pori in nanometri (diameter) e in ordinata è riportato il volume dei pori in cc/g (Vol.).

La porosità extrazeolitica totale risulta pari a 0,44 cc/g con una frazione di detta porosità extrazeolitica con diametro dei pori superiore a 100 nanometri pari al 0,04 % ($0,02 \text{ cc/g} / 0,44$

cc/g * 100). Il carico di rottura misurato secondo il metodo ASTM D6175 - 98 risulta pari a 1,4 kg/mm. La densità apparente risulta pari a 0,74 g/cc.

Il prodotto è costituito dal 49,99 % in peso di γ - allumina e dal 50,01 % in peso di zeolite Y sulla base della perdita in peso a 550 °C misurata sui componenti di partenza.

L'analisi XRD effettuata sul catalizzatore conferma la sola presenza delle fasi zeolite Y e γ -allumina.

In figura 6 è inoltre mostrata una serie di fotografie ottenuta mediante microscopia SEM e sonda EDS per la mappatura degli elementi Al e Si, assimilabili rispettivamente all'allumina legante ed alla zeolite costituenti il catalizzatore. Il Si è evidenziato con tonalità scura, mentre l' Al è evidenziato con tonalità chiara. Le indagini morfologiche sono state condotte mediante Microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando un microscopio elettronico a scansione Jeol JSM-5400LV equipaggiato con una microsonda EDAX JSM-5300 per l'analisi EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). I campioni sono stati inglobati in resina epossidica e successivamente lucidati fino ad ottenere sezioni trasversali dei cilindretti.

La fig. 6 mostra la distribuzione delle fasi di allumina e zeolite nel catalizzatore preparato secondo il presente esempio 3, a diversi ingrandimenti. Si può osservare in entrambe le foto una distribuzione delle fasi omogenea con presenza solo occasionale di particelle con dimensioni più elevate. Appare evidente dal confronto tra le due foto in basso (a più elevati ingrandimenti) di figura 6 e di figura 4, quest'ultima riferita al catalizzatore oggetto della presente invenzione, la diversa distribuzione delle dimensioni delle particelle di zeolite e di allumina sia da un punto di vista relativo che assoluto.

La dimensione delle particelle in figura 6 risulta infatti molto ridotta rispetto alla dimensione delle particelle di figura 4 nonché caratterizzata da una maggiore omogeneità nelle due componenti.

ESEMPIO 4 - COMPARATIVO

183

Viene effettuato un test catalitico nella reazione di transalchilazione del benzene con polietilbenzeni. L'apparecchiatura utilizzata e le modalità di esecuzione del test sono le stesse dell'esempio 2. Il catalizzatore utilizzato è quello preparato nell'esempio 3.

In tabella 1 sono mostrati i risultati relativi ai due campionamenti.

A produttività pari a circa 24 g di etilbenzene per g di catalizzatore la conversione dei polietilbenzeni e la resa molare ad etilbenzene rispetto ai polietilbenzeni convertiti erano rispettivamente pari a 78,3% e 71,1%.

A produttività pari a 145 g di etilbenzene per g di catalizzatore la conversione dei polietilbenzeni e la resa molare ad etilbenzene rispetto ai polietilbenzeni convertiti erano rispettivamente pari a 73,9% e 61,8%.

La diminuzione della resa ad etilbenzene risultava pertanto pari a 9,3 % in valore assoluto e pari a 0,077 % in valore assoluto per unità di produttività (variazione di resa / variazione di produttività).

La diminuzione della resa ad etilbenzene risulta, in questo caso, superiore alla diminuzione di resa rilevata nell'esempio 2 quando il catalizzatore utilizzato è un catalizzatore in accordo con la presente invenzione preparato come descritto nell'esempio 1.

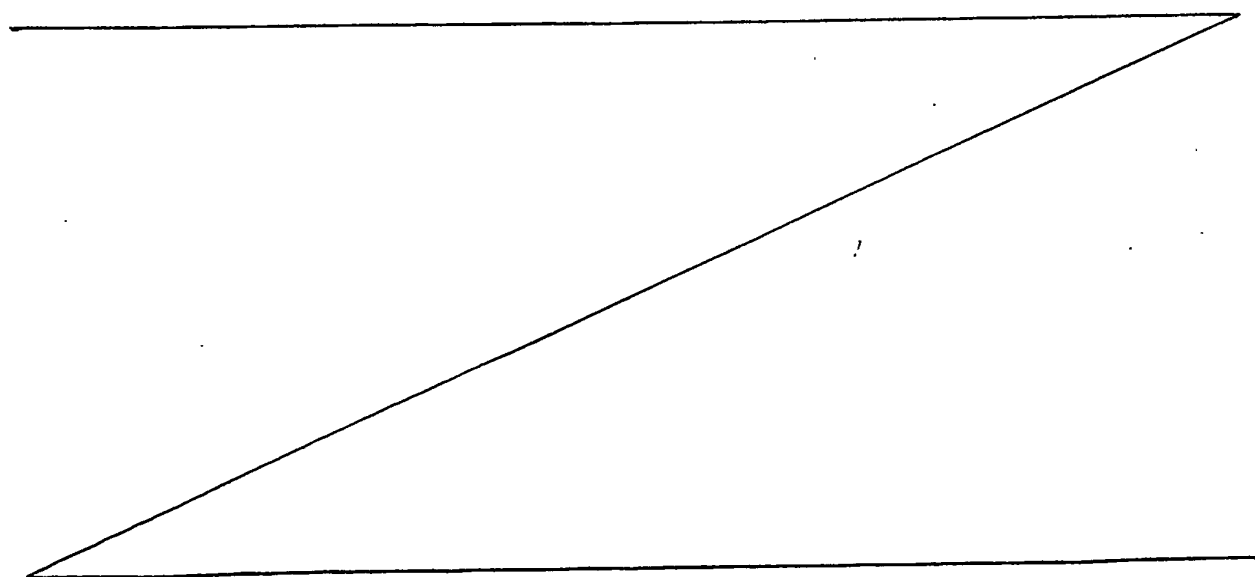


TABELLA 1	
	Produttività (g etilbenzene / g di catalizzatore)
	24 145

ESEMPIO 2

Conversione polietilbenzeni (%)

80,1 78,9

Resa ad etilbenzene (% molare)

71,4 69,1

Variazione resa / variazione produttività [%/(g/g)]

- - 0,019

ESEMPIO 4

Conversione polietilbenzeni (%)

78,3 73,9

Resa ad etilbenzene (% molare)

71,1 61,8

Variazione resa / variazione produttività [%/(g/g)]

- - 0,077

[Handwritten signature]

113

RIVENDICAZIONI

- 1) Composizione catalitica comprendente una zeolite e un legante inorganico, dove la zeolite ha una struttura cristallina che presenta aperture costituite da 12 tetraedri, e il legante è γ -allumina, detta composizione essendo caratterizzata da un volume dei pori, ottenuto sommando le frazioni di mesoporosità e macroporosità presenti nella composizione catalitica stessa, maggiore o uguale a 0.7 cc/g, dove almeno il 30 % di detto volume consiste di pori con diametro superiore a 100 nanometri.
 - 2) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 avente un carico di rottura uguale o superiore a 1,7 kg/mm.
 - 3) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 avente una densità apparente non superiore a 0.5 cc/g.
 - 4) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in forma di particelle di diametro non inferiori a 1.8 mm.
 - 5) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 4 in forma di particelle di diametro non inferiori a 2.0 mm.
 - 6) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in forma di pellet cilindrici.
 - 7) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite è scelta tra zeolite Y, zeolite beta e ZSM-12.
 - 8) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite è in forma acida.
 - 9) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite e il legante sono in rapporto in peso maggiore di 1:1 e inferiore o uguale a 4:1.
 - 10) Composizione catalitica in accordo con una o più delle precedenti rivendicazioni in cui la zeolite è zeolite Y.
-

417

11) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 10 in cui la zeolite Y ha un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 10 e 20.

12) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 11 in cui la zeolite Y ha un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 11 e 17.

13) Composizione catalitica in accordo con la rivendicazione 10, 11 o 12 in cui la zeolite Y è in forma acida.

14) Procedimento per preparare le composizioni catalitiche come da una o più delle rivendicazioni da 1 a 13 che comprende:

- a) preparare una miscela comprendente una zeolite in forma acida e un precursore del legante scelto tra bohemite e pseudo-bohemite mediante miscelazione meccanica dei componenti, utilizzando un mescolatore ad alta velocità con velocità di rotazione compresa tra 900 e 1100 giri/min, per un tempo non inferiore a 50 minuti;
- b) aggiungere lentamente a tale miscela, sotto mescolamento, una soluzione a concentrazione non superiore a 0,5 % in peso di un acido e acqua demineralizzata, in quantità tale da avere un rapporto finale tra il peso dell'acido e il peso totale della miscela preparata allo stadio a) compreso tra 0,25 e 0,50 %;
- c) sottoporre la miscela ottenuta al precedente stadio b) ad un procedimento di formatura per estrusione;
- d) sottoporre ad essiccamento a temperatura non superiore a 30 °C il prodotto ottenuto dallo stadio c) per un periodo di tempo non inferiore alle 48 ore;
- e) sottoporre il prodotto ottenuto dallo stadio d) ad un procedimento di calcinazione in aria partendo da temperatura ambiente fino ad una temperatura non inferiore a 550 °C e non superiore a 600 °C, per un tempo complessivo di calcinazione non inferiore alle 30 ore.



11

- 15) Processo in accordo con la rivendicazione 14 in cui, nello stadio (b) il mescolamento a cui viene sottoposta la miscela durante l'aggiunta dell'acido è condotto ad una velocità compresa tra 200 e 600 giri/min.
- 16) Processo in accordo con la rivendicazione 14 in cui, nello stadio (b), l'acido è scelto tra acido acetico, acido nitrico e acido ossalico.
- 17) Procedimento in accordo con la rivendicazione 16 in cui l'acido è acido acetico.
- 18) Procedimento per la transalchilazione di idrocarburi aromatici che comprende il mettere a contatto un idrocarburo aromatico con uno o più idrocarburi aromatici polialchilati in presenza della composizione catalitica come da una o più delle rivendicazioni da 1 a 13, operando in modo che la reazione abbia luogo almeno parzialmente in fase liquida.
- 19) Processo in accordo con la rivendicazione 18 in cui la composizione catalitica contiene zeolite Y in forma acida.
- 20) Processo in accordo con la rivendicazione 19 in cui la zeolite Y ha un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 10 e 20.
- 21) Procedimento in accordo con la rivendicazione 18, 19 o 20 condotto ad una temperatura compresa 150 e 300 °C, ad una pressione compresa tra 20 e 50 atm e a una WHSV compresa tra 0.5 e 10 ore⁻¹.
- 22) Procedimento in accordo con la rivendicazione 18, 19 o 20 in cui il rapporto molare tra idrocarburo aromatico e la somma degli idrocarburi aromatici polialchilati varia tra 1 e 40.
- 23) Procedimento in accordo con la rivendicazione 22 in cui il rapporto molare tra idrocarburo aromatico e idrocarburi aromatici polialchilati varia tra 3 e 30.
- 24) Procedimento in accordo con la rivendicazione 18, 19 o 20 in cui l'idrocarburo aromatico è benzene.
-
-

25) Procedimento in accordo con la rivendicazione 18, 19 o 20 in cui l'idrocarburo aromatico polialchilato è dietilbenzene, eventualmente in miscela con trietilbenzene, o diisopropilbenzene, eventualmente in miscela con triisopropilbenzene.

26) Procedimento in accordo con le rivendicazioni 24 e 25 in cui l'idrocarburo aromatico è benzene e l'idrocarburo aromatico polialchilato è dietilbenzene ed eventualmente trietilbenzene.

27) Procedimento per preparare idrocarburi aromatici monoalchilati che comprende:

(a) porre a contatto, in presenza di un catalizzatore acido, un idrocarburo aromatico e un'olefina C2-C4, in condizioni di alchilazione tali che la reazione abbia luogo almeno parzialmente in fase liquida,

(b) separare il prodotto ottenuto in una frazione contenente un idrocarburo aromatico, una frazione contenente un idrocarburo aromatico monoalchilato e una frazione contenente idrocarburi aromatici polialchilati, e una frazione di idrocarburi aromatici pesanti

(c) porre a contatto la frazione contenente gli idrocarburi aromatici polialchilati con un'idrocarburo aromatico, in presenza della composizione catalitica come da una o più delle rivendicazioni da 1 a 13, in condizioni di transalchilazione tali che la reazione abbia luogo almeno parzialmente in fase liquida.

28) Processo in accordo con la rivendicazione 27 in cui nello stadio (c) la composizione catalitica contiene zeolite Y in forma acida.

29) Processo in accordo con la rivendicazione 28 in cui la zeolite Y ha un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 10 e 20.

30) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28 o 29 in cui nello stadio (a) il catalizzatore acido è una composizione catalitica contenente una zeolite.

31) Processo in accordo con la rivendicazione 30 in cui la zeolite è zeolite beta.

32) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28 o 29 in cui nello stadio (a) l'olefina è etilene o propilene.

33) Processo in accordo con la rivendicazione 32 in cui l'olefina è etilene.

34) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28 o 29 in cui nello stadio (a) l'idrocarburo aromatico è benzene.

35) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28 o 29 in cui nello stadio (a) il catalizzatore contiene zeolite beta, l'olefina è etilene e l'idrocarburo aromatico è benzene.

36) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28 o 29 in cui nello stadio (b) la frazione di idrocarburi aromatici polialchilati contiene prevalentemente idrocarburi aromatici dialchilati.

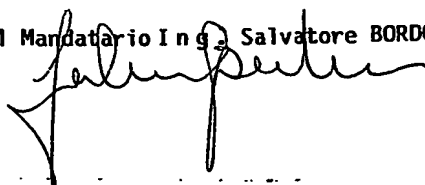
37) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28 o 29 in cui nello stadio (a) l'idrocarburo è benzene e l'olefina è etilene, nello stadio (b) la prima frazione contiene benzene, la seconda frazione contiene etilbenzene; la terza frazione contiene prevalentemente dietilbenzene e l'ultima frazione è formata da una miscela di idrocarburi pesanti aventi un punto di ebollizione uguale o superiore a 260°C, e nello stadio (c) la terza frazione viene posta a contatto con benzene.

38) Processo in accordo con la rivendicazione 37 in cui il catalizzatore acido allo stadio (a) è zeolite beta.

39) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28, 29 o 37 in cui la frazione di polialchilati alimentata allo stadio (c) contiene una miscela di Flux oil.

40) Processo in accordo con la rivendicazione 27, 28, 29 o 37 in cui la frazione di polialchilati alimentata allo stadio (c) contiene butilbenzeni in quantità non superiore al 2 % in peso sul totale della miscela alimentata.

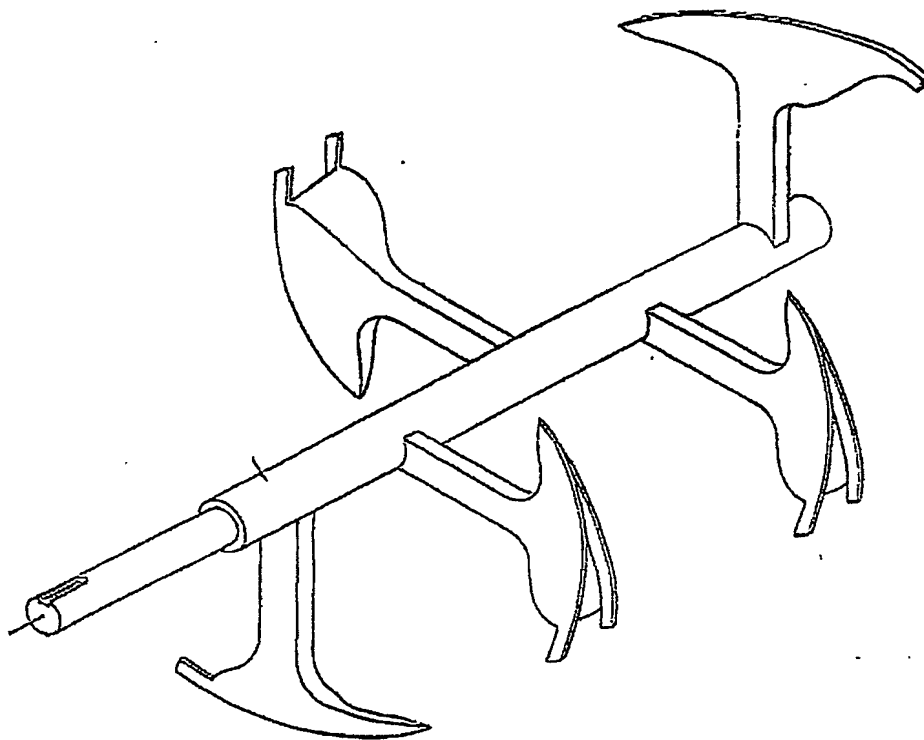
Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



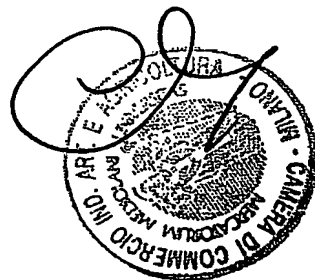
20 DIC. 2002



FIGURA 1

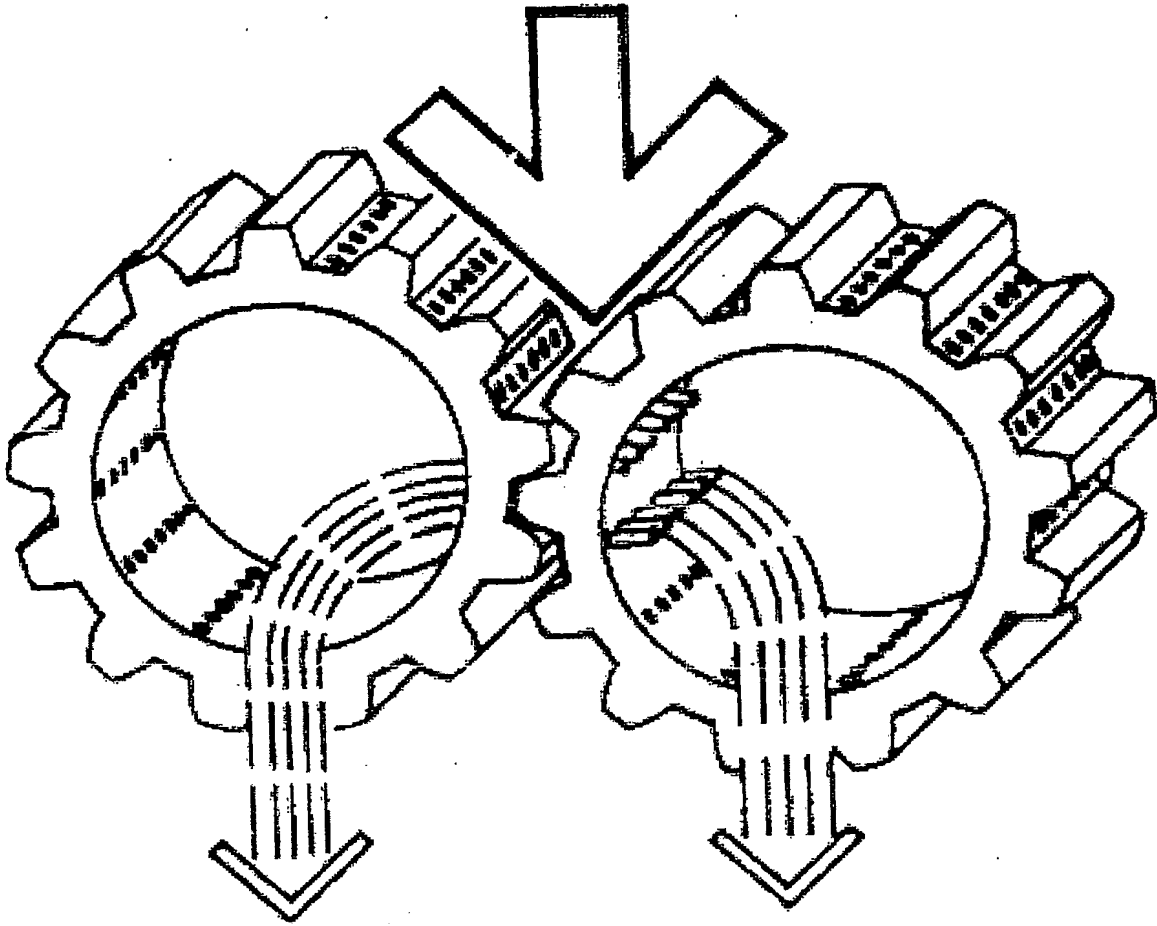


MI 2002A 0 0 2 7 1 2

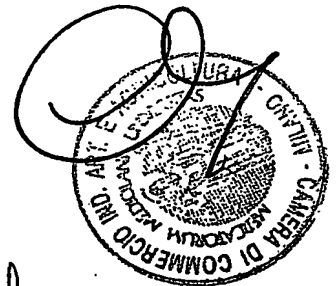


Salvador Barba

FIGURA 2



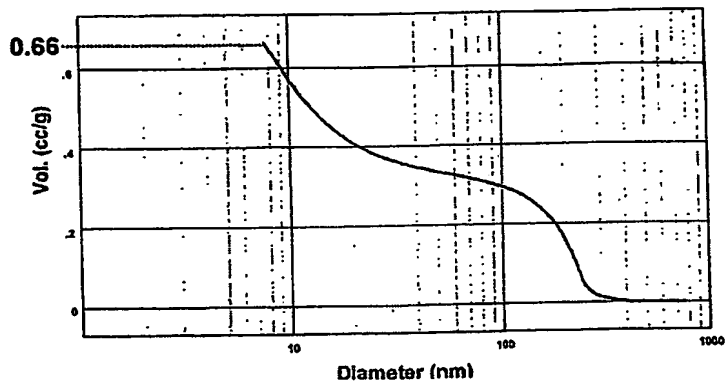
MI 2002A 002712



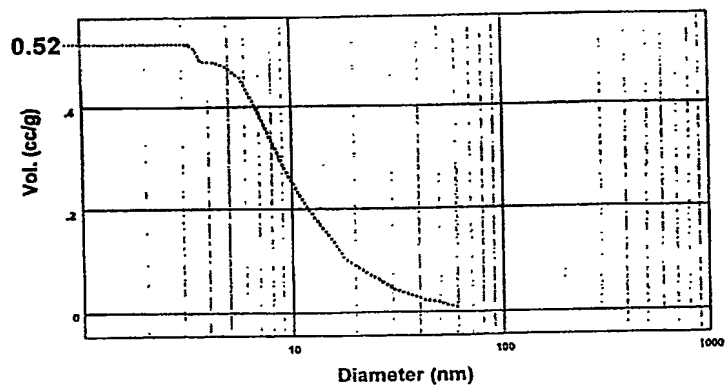
John Beal

FIGURA 3

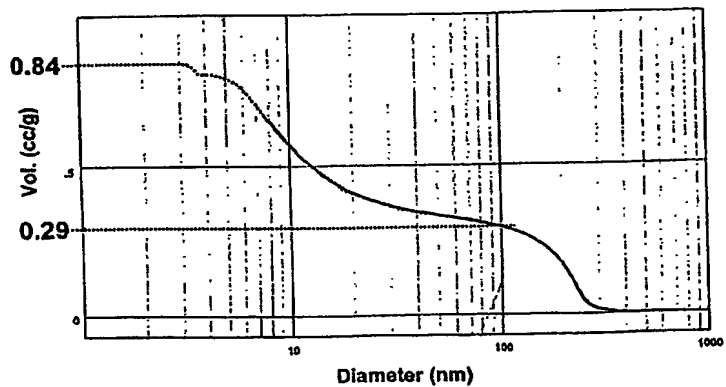
PSD ottenuta con
porosimetria Hg



PSD ottenuta con
assorbimento N₂



PSD
Extrazeolitica totale
Frazione > 100 nm

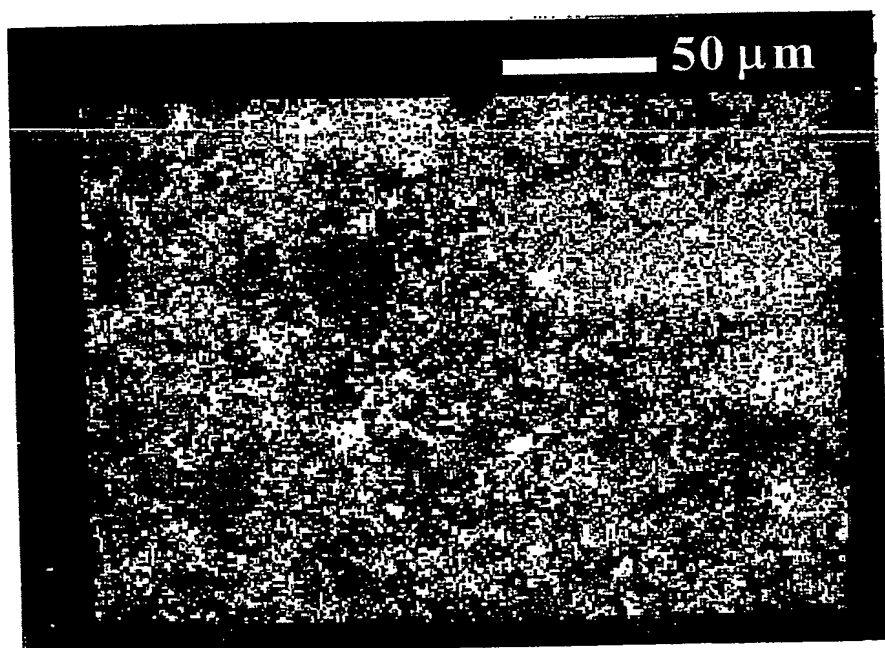
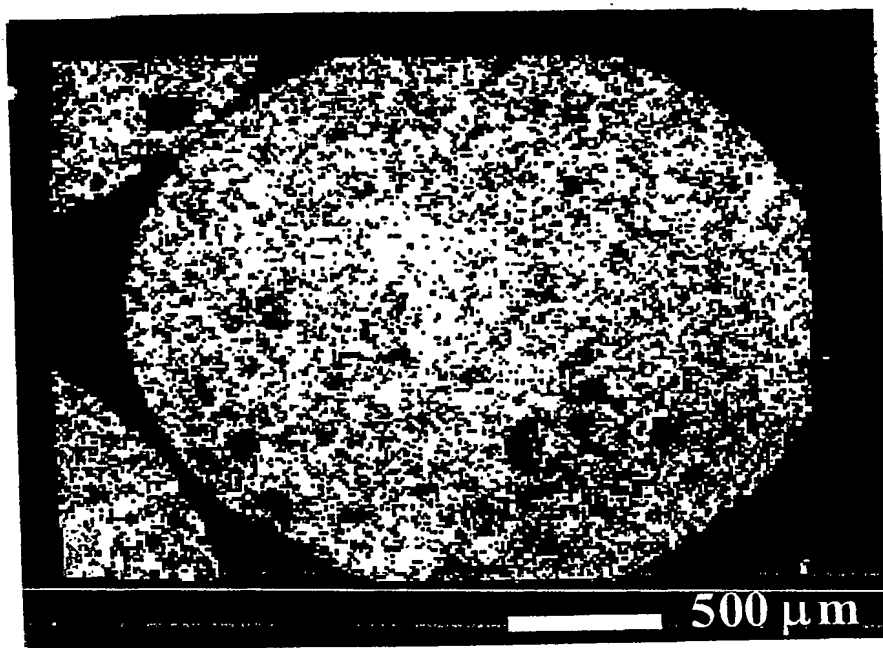


MI 2002A 002712

Fabrizio Barberi



FIGURA 4



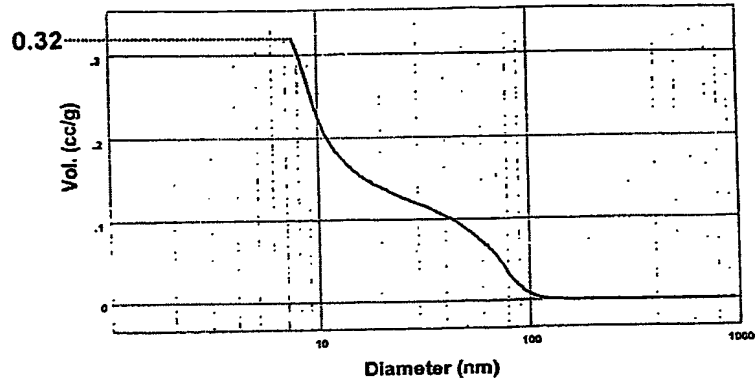
MI 2002A 0 02712

Federico Beati

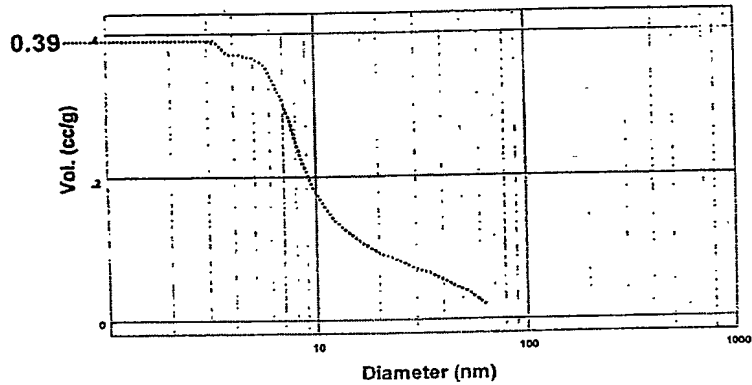
A circular official stamp from the Camera di Commercio, Industria, Artigianato e Agricoltura di Milano. The stamp is partially obscured by a signature and a large handwritten "02712".

FIGURA 5

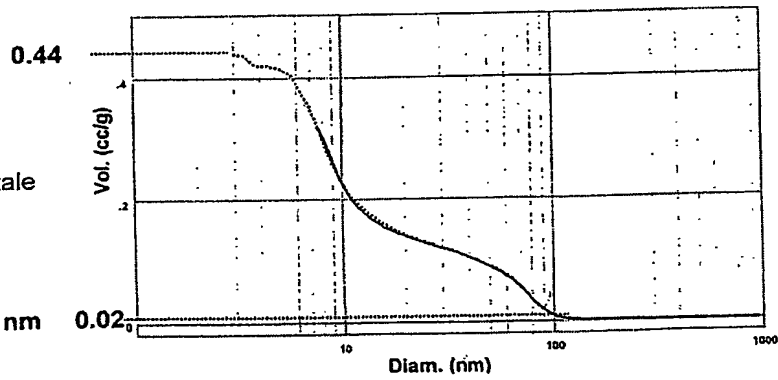
PSD ottenuta con
porosimetria Hg



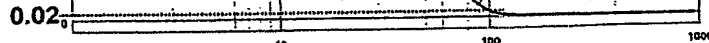
PSD ottenuta con
assorbimento N₂



PSD
Extrazeolitica totale



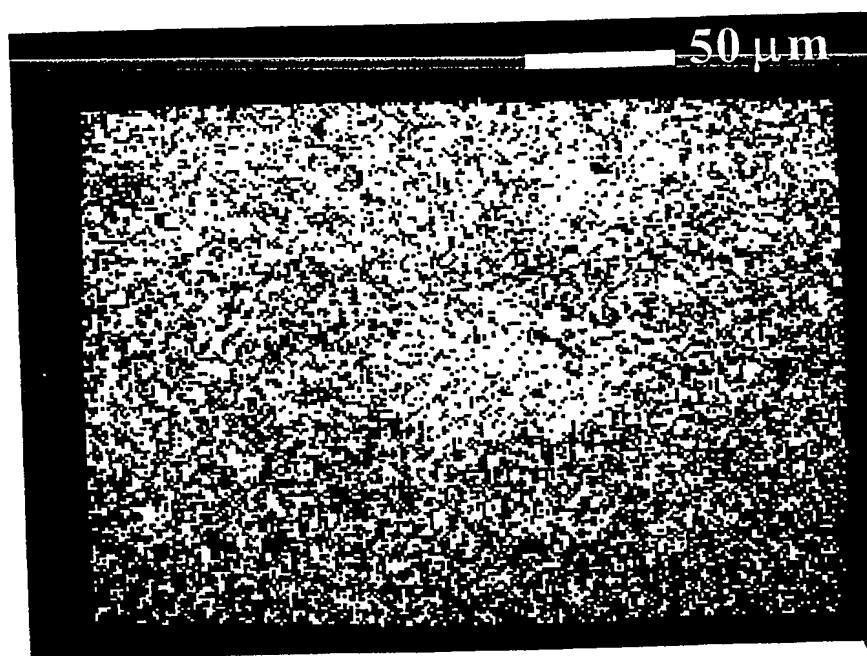
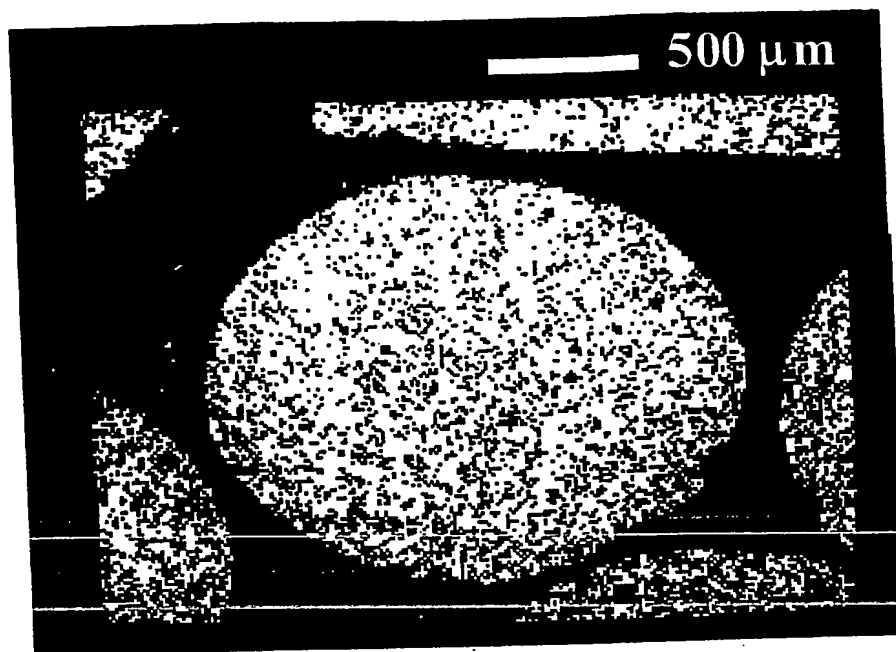
Frazione > 100 nm



MI 2002A 002712

John Beecher

FIGURA 6



MI 2002A 002712

Julius Becher

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.